

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift

10 DE 44 08 962 A 1

51 Int. Cl. 8:

C 01 B 3/50

H 01 M 8/06

H 01 M 8/22

// B 01 J 23/80, 21/04,

23/74, 23/44, 21/08,

23/94, 23/96

21 Aktenzeich n: P 44 08 962.7

22 Anmeldetag: 16. 3. 94

43 Offenlegungstag: 21. 9. 95

DE 44 08 962 A 1

71 Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

72 Erfinder:

Steinwandel, Jürgen, Dr.rer.nat., 88690  
Uhlidingen-Mühlhofen, DE; Jähle, Walter, Dipl.-Ing.,  
88263 Horgenzell, DE; Staneff, Theodor, Dipl.-Ing.,  
88897 Bermatingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Kohlenmonoxidentfernung aus einem Methanol/Wasserdampf-Reformierungsprozeßgas und  
dieses verwendende Vorrichtung

57 Es ist bekannt, unerwünschtes CO aus dem wasserstoff-  
haltigen Prozeßgasstrom einer Methanolreformierung durch  
selektive CO-Methanisierung oder -oxidation oder eine  
selektive H<sub>2</sub>-Diffusionsmembrantrennung aus dem was-  
serstoffhaltigen Gasstrom zu entfernen.

Das neue Verfahren beinhaltet eine selektive, kontaktindu-  
zierte Carbonisierung des Prozeßgases unter Umwandlung  
des Kohlenmonoxids über das Boudouard-Gleichgewicht in  
sich abscheidenden Kohlenstoff sowie Kohlendioxid. Eine  
Vorrichtung zur Gewinnung eines kohlenmonoxidgereinigten  
Methanol/Wasserdampf-Reformiergases unter Verwendung  
dieses Verfahrens beinhaltet einen Reformierungsreaktor  
sowie zwei Carbonisierungsreaktoren, von denen abwech-  
selnd jeweils einer die Kohlenmonoxidumwandlung durch-  
führt, während der andere regeneriert wird.

Verwendung beispielsweise für Brennstoffzellen in Kraft-  
fahrzeugen.

DE 44 08 962 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07.95 508 038/271

8/30

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus einem durch eine Methanol/Wasserdampf-Reformierung gewonnenen Prozeßgas sowie auf ein dieses Verfahren anwendende Vorrichtung zur Gewinnung eines kohlenmonoxidgereinigten Prozeßgases aus einer Methanol/Wasserdampf-Reformierung.

Die Methanol/Wasserdampf-Reformierung ist ein häufig gewähltes Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus einem fossilen Brennstoff. Der gewonnene Wasserstoff dient beispielsweise zur Speisung der Anode einer Brennstoffzelle zur direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Die Eigenschaften von Brennstoffzellen, insbesondere hoher Wirkungsgrad und geringe Schadstoffemission, machen diese u. a. für einen Einsatz als Kraftfahrzeugantrieb unter Ersetzung der konventionellen Brennkraftmaschine interessant. Bei der Reformierungsreaktion entsteht Kohlenmonoxid in einer je nach Reaktorbetriebsbedingungen zwischen minimal ca. 0,2 Vol.-% und maximal ca. 10 Vol.-% schwankenden Konzentration. So ist in DE 35 11 947 A1 der Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit schmelzflüssigem Carbonatelektrolyt unter Verwendung von Methan als Brennstoff und direkter interner Methanolreformierung beschrieben, bei der das dort gewonnene Reformierprozeßgas zwischen 2% und 5% CO bezogen auf das Trockengewicht enthält. Eine so hohe CO-Konzentration ist für viele Anwendungsfälle, z. B. für in Kraftfahrzeuge eingebaute PEM-Brennstoffzellen, kaum tolerierbar. Im genannten Fall einer PEM-Brennstoffzelle sollte vielmehr die CO-Konzentration kleiner als 50 ppm sein.

Es wurden daher bereits verschiedene Techniken vorgeschlagen, um das Kohlenmonoxid vom eigentlichen Brennstoffzellen-Reaktionsbereich fernzuhalten. Eine Methode besteht in der totalselktiven Wasserstoffabtrennung aus dem Prozeßgasgemisch der Methanol-Reformierung durch Anströmung des Prozeßgases an eine nur für Wasserstoff durchlässige Membran, siehe z. B. in DE-AS 12 65 257. Eine andere Technik zur CO-Entfernung sieht die Umwandlung des Kohlenmonoxids im Prozeßgas in Methan mittels einer Methanisierungsreaktion vor, wie dies z. B. in DE 37 26 188 A1 beschrieben ist, wodurch allerdings ein Teil des Wasserstoffs wieder in einem Kohlenwasserstoff gebunden wird. Weiterhin wurde vorgeschlagen, störendes Kohlenmonoxid im Reformierungsprozeßgas durch selektive Oxidation zu Kohlendioxid zu beseitigen, wie dies z. B. in DE-OS 15 67 492 offenbart ist.

Aus der US-PS 5.110.569 sind Verfahren und Vorrichtungen bekannt, bei denen störende Anteile von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf und ggf. Wasserstoff aus einem Prozeßgasgemisch, z. B. zur Gewinnung hochreinen Stickstoffs, unter gleichzeitigem Einsatz zweier Reaktoren beseitigt werden, wobei das Kohlenmonoxid und der ggf. vorhandene Wasserstoff oxidiert werden. Dabei dient abwechselnd jeweils der eine Reaktor zur Beseitigung der störenden Gaskomponenten, während der andere Reaktor einer Regeneration unterzogen wird, die aus einer Durchspülung mit einem Spülgas zur Beseitigung von kontaminierendem Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens sowie einer Vorrichtung der eingangs genannten Art zugrunde, mit deren Hilfe Kohlenmonoxid zuverlässig bis auf einen vernachlässig-

baren Anteil aus dem Prozeßgasgemisch inner Methanol/Wasserdampf-Reformierung entferntbar ist.

Dieses Problem wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 sowie durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruches 4 gelöst. Die Entfernung des Kohlenmonoxids erfolgt hierbei mittels einer selektiven, kontaktinduzierten Carbonisierung, durch die das Kohlenmonoxid über die Boudouard-Gleichgewichtsreaktion in Kohlenstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird. Durch die Anordnung zweier paralleler Carbonisierungsreaktoren läßt sich mit der Vorrichtung nach Anspruch 4 in einem kontinuierlichen Prozeß die Methanol/Wasserdampf-Reformierung durchführen und das gewonnene Prozeßgas von Kohlenmonoxid reinigen, so daß ein stetiger wasserstoffhaltiger Gasstrom zur Verwendung beispielsweise in einer Brennstoffzelle bereitgestellt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben.

Die einzige Figur zeigt eine Vorrichtung zur Gewinnung eines von Kohlenmonoxid gereinigten, wasserstoffhaltigen Prozeßgases aus einer Methanol/Wasserdampf-Reformierung.

In der gezeigten Vorrichtung wird durch Methanolreformierung und Kohlenmonoxidentfernung aus dem entstehenden Prozeßgas ein von unerwünschten Kohlenstoffmonoxid-Spurenbestandteilen weitestgehend freier, wasserstoffhaltiger Gasstrom gewonnen, der sich für die Speisung der Anode einer Brennstoffzelle, z. B. einer PEM-Brennstoffzelle, verwenden läßt.

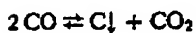
Zu diesem Zweck besitzt die Anlage einen Reformierungsreaktor 1 zur Methanolreformierung, zwei identisch aufgebaute Carbonisierungsreaktoren 2, 3 zum abwechselnden Einsatz für die Kohlenmonoxidentfernung aus dem durch die Reformierung erhaltenen Prozeßgas 5 sowie einen Oxidationskatalysator 4 zur Abgasreinigung. Jeweils einer der beiden Carbonisierungsreaktoren 2, 3, in der gezeigten Situation ist dies gerade der Reaktor 2, ist mit seiner Eingangsseite an die Ausgangsseite des Reformierungsreaktors 1 zur Entfernung des Kohlenmonoxids aus dem vom Reformierungsreaktor 1 gelieferten Prozeßgasstrom 5 verbunden, während der andere Carbonisierungsreaktor 3 vom Reformierungsreaktor 1 abgekoppelt ist und einem Regenerierungsprozeß unterworfen wird. Die beiden Carbonisierungsreaktoren 2, 3 tauschen ihre Rollen bei erkannter maximaler Beladung des jeweils aktiven Carbonisierungsreaktors mit abgeschiedenem Kohlenstoff oder in vorbestimmten Zeitabständen, so daß eine kontinuierliche Kohlenmonoxidentfernung durch den einen Carbonisierungsreaktor unter jeweils gleichzeitiger Regenerierung des anderen Carbonisierungsreaktors erzielt wird. Der Ausgangsgasstrom 7 des jeweils zu regenerierenden Carbonisierungsreaktors, in der Figur gerade der Reaktor 3, wird dem Oxidationskatalysator 4 zwecks Abgasreinigung zugeführt.

Mit dieser dergestalt aufgebauten Anlage läßt sich durch die nachstehend genauer erläuterte Verfahrensweise ein weitestgehend kohlenmonoxidfreier, wasserstoffhaltiger Gasstrom unter Reformierung von Methanol gewinnen.

Dem Reformierungsreaktor 1 wird eingangsseitig ein Methanol/Wasserdampf-Gemisch zugeführt, das anschließend in diesem Reaktor 1 nach der bekannten Methanolreformierungsreaktion in Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird. Alternativ kann dem Reformierungsreaktor 1 in Methanol/Wasserdampf/Sau-

erstoff-Gemisch zugeführt werden, das dann in diesem Reaktor 1 unter partieller Methanoloxidation ebenfalls durch eine Methanolreformierung in Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird. In beiden Fällen erfolgt die Reformierung mit Hilfe eines im Reformierungsreaktor 1 angeordneten Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators bei einer Temperatur von bis zu etwa 350°C. Neben den beiden gewünschten Reaktionsprodukten H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> entsteht als unerwünschtes Reaktionsnebenprodukt jeweils Kohlenmonoxid in einer von den konkreten Reaktorbetriebsbedingungen abhängigen Konzentration, die minimal ca. 0,2 Vol.-% und maximal ca. 10 Vol.-% beträgt.

Das entsprechende, den Reformierungsreaktor 1 verlassende Prozeßgasgemisch 5 wird dem jeweils gerade angeschlossenen Carbonisierungsreaktor 2 zugeführt. Durch die Anordnung von speziellen Katalysatoren, z. B. Eisen-Nickel-Kobalt-Trägerkatalysatoren mit einem Träger beispielsweise aus Kieselgur oder eines Palladium-Katalysators auf Kieselgur für Tieftemperaturanwendungen im Bereich von ca. 100°C, wird in diesem Reaktor in dem für die Methanolreformierung relevanten Temperaturbereich von bis zu ca. 350°C eine Abscheidung von Kohlenstoff erreicht, der sich aus dem Kohlenmonoxid des Prozeßgases aufgrund der Boudouard-Gleichgewichtsreaktion



bildet. Eine genauere Analyse des Boudouard-Gleichgewichts ergibt, daß prinzipiell bis zu einer Temperatur von 900 K Kohlenmonoxid quantitativ zu Kohlenstoff in Form von Graphit sowie in Kohlendioxid exotherm umwandelbar ist. Grundsätzlich verschiebt sich das Gleichgewicht mit sinkender Temperatur in Richtung vermehrter Kohlenmonoxidumwandlung. Der Betrag der Reaktionsenthalpie ist hierbei im nutzbaren Temperaturintervall etwa konstant und beträgt ca. 21 kcal/mol. Zu diesem Zweck ist jeder Carbonisierungsreaktor 2, 3 in herkömmlicher Weise als Rohrbündelreaktor, alternativ als Plattenreaktor, aufgebaut, wobei jeweils eine Katalysator-Pelletschüttung eingebracht ist.

Durch diese CO-Umwandlung in dem jeweils aktiven Carbonisierungsreaktor über das Boudouard-Gleichgewicht und mittels Abscheidung des entstehenden Kohlenstoffs an den speziellen Katalysatoren bei Temperaturen bis zu ca. 350°C, wird das Kohlenmonoxid aus dem vom Reformierungsreaktor 1 kommenden Prozeßgas 5 entfernt, so daß an der Ausgangsseite des aktiven Carbonisierungsreaktors 2 ein im wesentlichen kohlenmonoxidfreier H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gasstrom 6 zur Verfügung steht, dessen CO-Konzentration geringer als 50 ppm ist und der sich insbesondere für die Speisung der Anode einer PEM-Brennstoffzelle eignet. Da die Kohlenmonoxidumwandlung zu Kohlenstoff und Kohlendioxid exotherm verläuft, ist eine Wärmeabfuhr 8 für den jeweils aktiven Carbonisierungsreaktor 2 vorgesehen.

Im Laufe eines Betriebszyklus scheidet sich in dem jeweils vom Prozeßgas 5 beaufschlagten Carbonisierungsreaktor 2 immer mehr Kohlenstoff an den Katalysatoren ab, so daß von Zeit zu Zeit eine Regenerierung erforderlich ist. Um die kontinuierliche Produktion des CO-gereinigten, wasserstoffhaltigen Prozeßgasgemischs 6 nicht zu unterbrechen, werden die zwei identisch aufgebauten Carbonisierungsreaktoren 2, 3 im abwechselnden Betrieb verwendet. Während in einem jeweils die Kohlenmonoxidumwandlung stattfindet, wird der andere parallel dazu einem Regenerierungsvorgang

unterworfen. Die beiden Carbonisierungsreaktoren 2, 3 tauschen ihre Rollen bezüglich Kohlenmonoxidentfernung bzw. Regenerierung immer dann, wenn sich in dem kohlenmonoxidumwandelnden Reaktor so viel Kohlenstoff abgeschieden hat, daß eine weitere Abscheidung zunehmend behindert wird und daher eine Regenerierung erforderlich ist. Der jeweilige Zeitpunkt zur Umschaltung zwischen den beiden Carbonisierungsreaktoren 2, 3 läßt sich dadurch feststellen, daß die Kohlenstoffbeladung des gerade aktiven Carbonisierungsreaktors mittels einer Differenzdruckmessung angezeigt wird. Die zur Umschaltung erforderlichen Mittel, wie Ventile und deren Ansteuerung, sind vom Fachmann in üblicher Weise vorsehbar und bedürfen hier keiner näheren Erläuterung. Die Regenerierung wird in folgender Weise durchgeführt. Dem zu regenerierenden Carbonisierungsreaktor 3 wird eingangsseitig ein Luftstrom zugeführt. In diesem Luftstrom wird das an den Fischer-Tropsch-Katalysatoren abgeschiedene Kohlenstoffmaterial zu CO und/oder CO<sub>2</sub> oxidiert. Zur Aktivierung der Oxidationsreaktion wird dem zu regenerierenden Reaktor 3 zum Reaktionsstart Wärme 9 zugeführt. Dies erfolgt dadurch, daß zu Beginn ein heißer Luftstrom zugeführt wird. Alternativ ist die Anordnung eines zu Reaktionsbeginn zu aktivierenden Brenners im Reaktor oder eine Außenbeheizung des Reaktors vorsehbar. Da die Kohlenstoffoxidation exotherm verläuft, wird nach Reaktionsstart für eine entsprechende Wärmeabfuhr 10 gesorgt, wozu auf einen hierfür vorgesehenen Kühlkreislauf umgeschaltet wird. Die entstehenden Reaktionsgase CO und CO<sub>2</sub> sowie entstehende Nebenprodukte, wie z. B. H<sub>2</sub>O, verlassen den zu regenerierenden Carbonisierungsreaktor 3 mit dem Trägerluftstrom. Das aus dem Reaktor 3 ausströmende Gasgemisch 7 wird dem angeschlossenen Oxidationskatalysator 4 zugeführt, der einen Platinkatalysator beinhaltet und das ggf. vorhandene Kohlenmonoxid weiter zu Kohlendioxid oxidiert. Auch diese Reaktion verläuft exotherm, so daß Wärme 12 vom Oxidationskatalysator 4 abgeführt wird. Ausgangsseitig verläßt den Oxidationskatalysator 4 ein gereinigter Abgasstrom 11, der hauptsächlich nur noch CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O enthält.

Ersichtlich vermag der Fachmann im Rahmen der Erfindung liegende Modifikationen des oben beschriebenen Ausführungsbeispiels vorzunehmen, z. B. die Verwendung von mehr als zwei und/oder von nicht identischen Carbonisierungsreaktoren oder auch von nur einem Carbonisierungsreaktor im Rahmen eines nicht kontinuierlichen Verfahrensablaufs.

Es versteht sich des weiteren, daß zusätzlich zu der erfindungsgemäßen CO-Entfernung über das Boudouard-Gleichgewicht mittels Kohlenmonoxidumwandlung zu Kohlenstoff und Kohlendioxid zusätzlich in einer weiteren, vor- oder nachgeschalteten Stufe eine weitere CO-Entfernung aus dem wasserstoffhaltigen Gasstrom mittels einer der herkömmlichen Verfahren der selektiven CO-Methanisierung oder -oxidation oder der H<sub>2</sub>-Diffusionsabtrennung vorgesehen sein kann.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Prozeßgas einer Methanol/Wasserdampf-Reformierung, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas einer selektiven, kontaktinduzierten Carbonisierung unter Umwandlung des Kohlenmonoxids über das Boudouard-Gleichgewicht in sich abscheidenden Kohlenstoff und Kohlendioxid

unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des Kohlenstoffs an einem speziellen Katalysator bei einer Temperatur von bis zu etwa 350°C erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator vorzugsweise ein oder mehrere Elemente der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) oder Palladium jeweils auf einem Kieselgurträger eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der mit abgeschiedenem Kohlenstoff beladene Katalysator in wählbaren Zeitabständen einer Regenerierung unterworfen wird, bei der der abgeschiedene Kohlenstoff in einem sauerstoffhaltigen Gasstrom oxidiert wird.

5. Vorrichtung zur Gewinnung eines kohlenmonoxidgereinigten Prozeßgases aus einer Methanol/Wasserdampf-Reformierung, mit

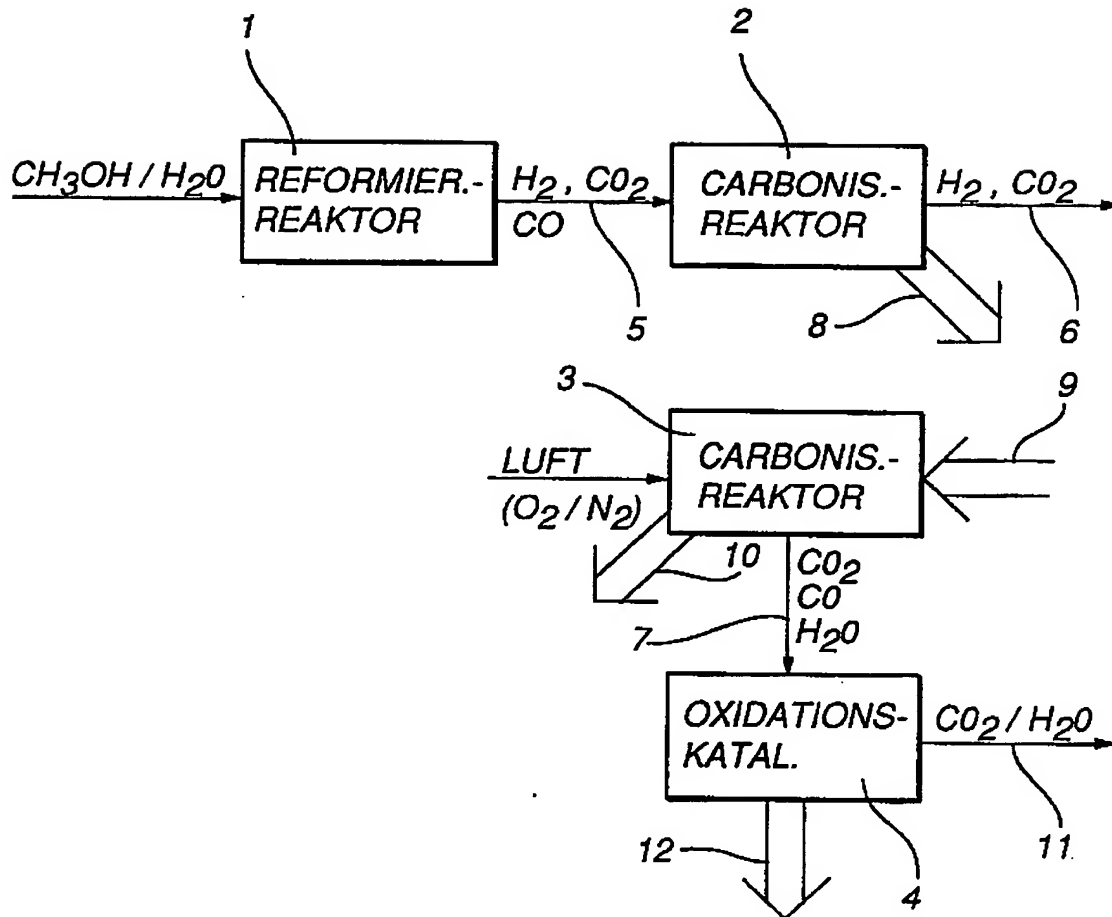
— einem Reformierungsreaktor (1), dem ein- gangsseitig wenigstens Methanol und Wasser zuführbar ist, zur Durchführung der Methanol/Wasserdampf-Reformierungsreaktion,

gekennzeichnet durch

— wenigstens zwei Carbonisierungsreaktoren (2, 3), von denen abwechselnd jeweils der eine mit dem Prozeßgas aus dem Reformierungsreaktor zwecks Entfernung von Kohlenmonoxid mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 beaufschlagbar ist, während der andere parallel hierzu vom Reformierungsprozeßgasstrom abgekoppelt ist und eine Regenerierung zur Entfernung des abgeschiedenen Kohlenstoffs erfährt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Le rseit -



**DE 44 08 962**

**Method and device for CO removal from a methanol/water vapour reforming process gas**

CO is removed from a methanol/water vapour reforming process gas by selective contact induced carbonisation. The CO is converted into C and CO<sub>2</sub> via the Boudouard Equilibrium. Also claimed is a suitable apparatus which has, in addition to the reforming reactor (1) at least 2 carbonisation reactors (2,3). Whilst one reactor is removing CO, the other which is in parallel, is disconnected, the catalyst being regenerated by removing carbon from it.